

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN CIENCIAS DEL MAR
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO [2016-2017]

TÍTULO:

**TÉCNICAS AVANZADAS PARA LA RESTAURACIÓN DE ARRECIFES DE
CORAL**

AUTOR:

NURIA HERRERO MARTÍNEZ

RESUMEN

En la actualidad, los arrecifes de coral, ecosistemas de gran vulnerabilidad que están entre los más ricos y biodiversos de la tierra, se encuentran en un estado de degradación continua por factores tanto de carácter antropogénico como natural. Consecuentemente se han desarrollado diferentes metodologías de conservación y restauración, entre las cuales destacan las técnicas electroquímicas. Dichas técnicas se basan en el depósito electroasistido de carbonato cálcico sobre soportes de cualquier material conductor, en nuestro caso, acero inoxidable, que sumergido en agua de mar y por la aplicación de una corriente de reducción, genera un depósito mineral sobre dicho soporte.

En primer lugar, se ha estudiado la respuesta de algunos parámetros químicos del agua de mar, la concentración de determinadas sustancias disueltas en dicha agua y el efecto que tiene sobre el depósito, la aplicación de distintas temperaturas. El depósito mineral formado en la superficie del soporte de acero expandido que actúa como cátodo, se ha analizado mediante diversas técnicas de microscopia, microanálisis y difracción de rayos X. Los resultados muestran como la aplicación de distintas temperaturas a una intensidad de corriente constante de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ durante la electrólisis, tienen la capacidad de modular las características morfológicas, atómicas y cristalográficas de los depósitos.

Por otro lado, se ha analizado el crecimiento de distintas especies de corales duros, *Echinophyllia sp.*, *Montipora sp.*, y *Turbinaria reniformis*, sometidas a una intensidad de corriente constante de $0,5 \text{ mA/cm}^2$. Para el ensayo piloto ubicado en la empresa TodoPez, se ha utilizado un soporte de acero inoxidable sobre el cual se han distribuido los corales del estudio y como blanco se ha utilizado un soporte de plástico. Mediante el programa ImageJ se ha estimado el crecimiento de los corales, tanto del blanco como del piloto. Dicho programa nos permite medir el área en cm^2 de las tres especies de corales seleccionadas, mediante la toma previa de fotografías. Los datos obtenidos se han tratado con Excel, obteniéndose tres regresiones lineales. Dicho modelo matemático nos ha permitido aproximar la relación de dependencia entre la variable dependiente, área de los corales (cm^2) y la variable independiente, el tiempo.

Palabras clave: arrecifes de coral; electroquímica; restauración; electrolisis; depósito; intensidad de corriente; corales.

ABSTRACT

At present, coral reefs, highly vulnerable ecosystems are among the richest and most biodiverse on earth, are in a state of continuous degradation due to both anthropogenic and natural factors. Consequently, different conservation and restoration methodologies have been developed, among which the electrochemical techniques stand out. These techniques are based on the electroassay deposit of calcium carbonate on supports of any conductive material, in our case, stainless-steel, which immersed in sea water and by the application of a reduction current generates a mineral deposit on this support.

Firstly, the response of some chemical parameters of sea water, the concentration of certain dissolved substances in the water and the effect it has on the reservoir, the application of different temperatures has been studied. The mineral deposit formed on the surface of the expanded steel support acting as a cathode has been analyzed by various techniques of microscopy, microanalysis and X-ray diffraction. The results show how the application of different temperatures at a constant current intensity of $0,1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ during electrolysis, have the capacity to modulate the morphological, atomic and crystallographic characteristics of the deposits.

On the other hand, the growth of different species of hard corals, *Echinophylia sp.*, *Montipora sp.*, and *Turbinaria reniformis*, under constant current intensity of 0.5 mA/cm^2 , has been analyzed. For the pilot test located at the company TodoPez, a stainless-steel support has been used on which the corals of the study have been distributed and as a white plastic support has been used. The ImageJ program has estimated the growth of corals, both white and pilot. This program allows us to measure the area in cm^2 of the three species of selected corals, by taking photographs. The obtained data were treated with Excel, obtaining three linear regressions. This mathematical model has allowed us to approximate the relation of dependence between the dependent variable, area of the corals (cm^2) and the independent variable, the time.

Keywords: coral reefs; electrochemistry; restoration; electrolysis; deposit; current density; corals.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Antecedentes.....	4
1.2. Justificación.....	5
1.3. Respuesta de los corales a técnicas electroquímicas avanzadas.....	6
1.4. Descripción de las especies de corales seleccionadas.....	7
1.5. Objetivos.....	8
2. MATERIAL Y MÉTODOS.....	9
2.1. Materiales laboratorio.....	9
2.1.1. Reactivos.....	9
2.1.2. Electrodos.....	9
2.1.3. Fuentes de corriente y aparatos.....	9
2.1.4. Equipo SEM, EDS y DRX.....	9
2.2. Materiales corales.....	10
2.2.1. Electrodos.....	10
2.2.2. Fuentes de corriente y aparatos.....	10
2.3. Metodología laboratorio.....	10
2.3.1. Análisis del agua.....	10
2.3.2. Electrólisis de agua de mar.....	11
2.3.3. Caracterización del depósito.....	12
2.4. Metodología de los corales.....	13
2.4.1. Instalaciones TodoPez.....	13
2.4.2. Análisis fotográfico crecimiento corales.....	14
3. PLAN DE TRABAJO.....	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
4.1. Electrolisis del agua de mar: parámetros químicos del agua de mar.....	16
4.2. Precipitación de minerales en el cátodo y caracterización del depósito.....	20
4.2.1. Precipitación de minerales.....	20
4.2.2. Caracterización morfológica y química de los depósitos.....	22
4.2.3. Caracterización cristalográfica de los depósitos.....	24
4.3. Crecimiento de los corales.....	27
5. CONCLUSIÓN.....	28
6. BIBLIOGRAFÍA.....	29
APÉNDICES.....	32

1.INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Los efectos biológicos de los campos eléctricos producidos por la electrólisis del agua de mar dan lugar a sorprendentes aumentos en el asentamiento, el crecimiento, la supervivencia y la resistencia al estrés ambiental de casi todos los organismos marinos (Hilbertz and Goreau, 1996), ya que se reduciría su gasto energético destinado al metabolismo, alimentación y protección. La síntesis de depósitos de CaCO_3 durante la electrólisis, aparte de ser una técnica efectiva en la precipitación de minerales para la posible regeneración de arrecifes, puede ser considerada una manera activa de captación de CO_2 atmosférico y una forma de revertir localmente la acidificación del océano (Stucki *et al.*, 1995). Las técnicas electroquímicas también son ampliamente utilizadas en el ámbito marino, para proteger de la corrosión los buques de acero, plataformas petrolíferas, puentes y tuberías submarinas. Estas estructuras se protegen haciéndolas actuar como cátodos sumergidos en agua de mar, mediante una corriente eléctrica (Hilbertz, 1979).

Michael Faraday fue el primero en precipitar minerales sólidos con electrólisis de agua marina. No fue hasta 1976, que Wolf Hilbertz reconoció que esos minerales, bajo unas ciertas condiciones, podrían ser un recurso, más que un problema que se deba evitar. Encontró que, bajo condiciones de corriente eléctrica baja, podría hacerse crecer depósitos de carbonato de calcio extremadamente duro, compuesto por cristales del mineral aragonito, del mismo compuesto del que está formado el esqueleto del coral y la mayor parte de la arena blanca de las playas tropicales. A través de la experimentación, se demostró posible el crecimiento de capas de caliza duras de cualquier espesor deseado en marcos de acero de cualquier forma o medida, en hasta 1-2 centímetros por año, con resistencia a compresiones de más de 80 newtons por milímetro cuadrado y tres veces más resistencia que el cemento Portland (Goreau, 2012). Este material, el cual Hilbertz denominó primeramente "Seacrete" o "Seament", es ahora llamado "Biorock" con el fin de enfatizar que es el único material de construcción de crecimiento marino que es más grande y fuerte con la edad, auto-reparable y diferente a cualquier otro material de construcción marino.

La primera estructura de Biorock de Wolf Hilbertz, construida en Grand Isle, Louisiana, cerca de la desembocadura del río Mississippi, estaba completamente cubierta de ostras que espontáneamente se posaban sobre ella y crecían muy rápidamente. Los primeros experimentos con corales, se realizaron en el Laboratorio Marino de Discovery Bay en Jamaica a finales de la década de 1980 y utilizaron pequeños fragmentos de corales adheridos a las estructuras de

Biorock. Crecieron a tasas récord, hasta casi un centímetro por semana (Goreau and Hiltbertz, 2005).

Por otro lado, el uso de mallas metálicas sumergidas, es una técnica exitosa, barata y sin complicaciones, ampliamente extendida en la estabilización del sustrato (Siboni *et al.*, 2007). Sustratos biogénicos y mallas con una previa precipitación de carbonato cálcico favorecerían una rápida precipitación de minerales, y en su futura aplicación biológica, una mayor diversidad y adaptación (Schuhmacher y Schillak, 1994).

Reproducir dichos ensayos a gran escala no implicaría ninguna dificultad, salvo la cantidad de corriente proporcional necesaria (Goreau y Hilbertz, 2005).

1.2 Justificación

Los arrecifes de coral, uno de los sistemas marinos más productivos y vulnerables de la tierra, han sufrido una fuerte degradación parcial o total en las últimas décadas, a un ritmo alarmante en todo el mundo (Rinkevich, 2005). Más de 100 países podrían perder su principal fuente de biodiversidad marina, suministros de arena de playa, el turismo, la pesca, protección de la costa... en los próximos años si continúan las tendencias actuales y supondría incalculables pérdidas económicas (Goreau y Hayes, 1994).

El incremento en la temperatura del mar y el consecuente blanqueamiento y mortalidad, presentan una amenaza significativa para los arrecifes de coral y las poblaciones humanas que dependen de ellos, e irónicamente los más afectados han sido los países de menor capacidad y recursos para enfrentarlo. Afortunadamente, un incremento reciente en investigación está generando nueva información sobre los impactos potenciales, tanto ecológicos como sociales, del blanqueamiento (Westmacott *et al.*, 2000). Sin embargo, el conocimiento de estos problemas fue ignorado durante décadas por los promotores de los paradigmas teóricos que, afirmaban que los ecosistemas de arrecifes de coral son robustos y resistentes frente a cualquier estrés y que pueden recuperarse fácilmente (Grigg, 1992; Wilkinson and Buddemeier, 1994; McClanahan, *et al.*, 2002).

Aunque todas esas áreas de arrecife que quedan en buenas condiciones deben estar estrictamente protegidas, está claro que una estrategia de conservación basada únicamente en áreas marinas protegidas ya no puede servir para mantener la biodiversidad y las pesquerías (Goreau *et al.*, 2000). Las áreas circundantes se degradan demasiado para permitir la recuperación de corales, peces e invertebrados a los niveles anteriores, ya que la calidad del hábitat está tan gravemente dañada que los arrecifes han perdido la mayor parte de su capacidad de sustentar a estas especies. No hay duda de que la sobrepesca ha sido desastrosa en casi todas partes (Pauly *et al.*, 1998; 2000), pero se ha prestado demasiada poca atención a

la degradación del hábitat. La degradación presente y la inexistencia de poblaciones suficientemente grandes y saludables provoca que, en la mayor parte de los casos, no sea posible su recuperación sin una manipulación (Goreau y Hilbertz, 2005).

La restauración a gran escala del hábitat de las áreas degradadas es ahora la única esperanza para la recuperación de las pesquerías costeras, la biodiversidad, los suministros de arena y la protección de las costas, que solo los grandes arrecifes saludables pueden proporcionar (Goreau y Hilbertz, 2005). Si los arrecifes no son restaurados, todos los países costeros tropicales pronto enfrentarán pérdidas económicas paralizantes. El problema recae en que los fondos para dicha restauración no se están gastando en protegerlos de las principales causas que los dañan: el calentamiento global, las enfermedades emergentes, las fuentes terrestres de nutrientes, los sedimentos y la contaminación. Por ello, las estrategias actuales de conservación que practican los gobiernos, los organismos internacionales y las grandes organizaciones medioambientales han fracasado en casi todos los casos y han desviado la atención y la financiación de los programas de urgencia crítica a la necesidad de restaurar los arrecifes dañados (Goreau *et al.*, 2000). Sin embargo, la recuperación natural de los corales a menudo no se puede observar hasta después de un largo periodo de tiempo, años o incluso décadas (Van Treeck y Schuhmacher, 1997).

Existen dos enfoques básicos para la restauración de los ecosistemas, las estrategias negativas o de reducción y las positivas o de mejoras. Las negativas implican reducir o detener los impactos negativos que están degradando los ecosistemas y esperar a que los hábitats se recuperen. Mientras que las positivas implican la restauración directa de los hábitats mediante la identificación y la eliminación de los factores que limitan el crecimiento y la diversidad (Goreau y Hilbertz, 2005). Estas últimas, defienden la recuperación a través de manipulaciones artificiales, que faciliten su desarrollo (Rinkevich, 2005).

Diversas metodologías han sido propuestas para rehabilitar o restaurar las funciones ecológicas de los arrecifes de coral, siendo las principales: la creación de arrecifes artificiales (ARS) y actividades de cultivo de corales (Sabater y Yap, 2002). Dichos métodos de restauración y trasplante sólo funcionan en perfectas condiciones del agua, pero fallan casi por completo cuando se aumenta su temperatura o su calidad se deteriora. Por esta razón, se necesitan nuevos métodos para aumentar en gran medida el crecimiento y supervivencia del coral (Goreau, 1976).

1.3 Respuesta de los corales a técnicas electroquímicas avanzadas

La administración de corriente continua a bajo voltaje en un sustrato de acero fomenta la acumulación y precipitado de carbonato cálcico directamente sobre los esqueletos del coral y

un enriquecimiento en este compuesto del agua en las inmediaciones, favoreciendo una calcificación natural (Rinkevick, 2005). La respuesta biológica observada por parte de los corales, después de haber sido sometidos a tratamientos de regeneración electrolítica, consisten en un sorprendente crecimiento de hasta 3-5 veces más rápido que en condiciones normales, incluso alcanzando crecimientos récord de hasta casi un centímetro por semana (Goreau y Hilbertz, 2005). Cabe destacar que, además, han experimentado una supervivencia 16-50 veces superior frente al estrés causado por altas temperaturas, una mayor diversidad y asociación entre organismos (Zanami *et al.*, 2010). Los beneficios en el océano, no solo han sido importantes en los corales, con una mayor ramificación y colores más brillantes, sino también se observó crecimiento en las áreas más alejadas de las estructuras. Si se apagaba la corriente eléctrica suministrada, el crecimiento se reducía a niveles similares a los de los controles, pero inmediatamente se reanudaron en cuanto la alimentación se volvió a encender (Goreau, 2012).

1.4 Descripción de las especies de corales seleccionadas

Montipora es un género de corales duros de la familia Acroporidae y es el segundo género de corales más grande en términos de especies. Sus pólipos son muy pequeños y presentan unas células urticantes denominadas nematocistos, empleadas en la caza de presas microscópicas de plancton. Es una especie poco agresiva con otros corales, por lo que para conseguir espacio cuentan con un crecimiento más rápido que otras especies. Su coloración varía según la especie y las condiciones ambientales de ésta, siendo muy variada. Normalmente sólo extiende sus pólipos durante la noche. El esqueleto es poroso y ligero, los coralitos son diminutos, de < 1 mm de diámetro, sus septos se disponen en dos ciclos, carecen de columela, y están separados por muros porosos (Cairns *et al.*, 1999). Suelen vivir en arrecifes localizados en los mares tropicales en zonas poco profundas, de 0 a 40 m, bien iluminadas y cercanas a las costas. Aunque también se encuentran en lagunas y zonas protegidas del arrecife y a mayores profundidades, mayoritariamente se dan en zonas de fuertes corrientes. Se distribuyen en Oceanía, junto a las costas NO y NE de Australia, en el océano Índico y en las costas orientales de África y América principalmente.

Echinophyllia es un género de corales duros de la familia Lobophylliidae. Estas colonias coralinas son incrustantes y tienen formas laminares o foliáceas. Los cálices de los coralitos son redondos u ovals, inmersos a tubulares y no están fuertemente inclinados sobre el esqueleto de la colonia. Pueden tener un sólo coralito, o, además del coralito central, una serie de cálices periféricos, de distribución irregular. Los septa son numerosos y la columela bien desarrollada. Los pólipos se extienden sólo por la noche (Veron, 1986). Los colores del tejido del pólipo son verdes, marrones, rojos, rosa, azul o púrpura, con el disco oral verde. En ocasiones, exhibe

tentáculos "barredores", cargados de nematocistos, para defenderse de otros corales adyacentes cuando entra en contacto con ellos. Los tentáculos para atrapar presas del plancton aparecen normalmente de noche. Su distribución geográfica comprende el Indo-Pacífico, incluido el Mar Rojo, la costa este africana, el Golfo de Aden, islas Marshall, Indonesia, norte y este de Australia, sur de Japón y hasta las islas del Pacífico central, en la Polinesia y Tuamotu (Debelius *et al.*, 1998). Este género puede encontrarse en diferentes hábitats, pero es más común en las laderas superiores y externas, así como en las lagunas del arrecife. Lo normal es encontrarlos en áreas protegidas.

Turbinaria reniformis es una especie de coral duro, de la familia *Dendrophylliidae*, orden *Scleractinia*. A menudo con formas en espirales a modo de jarrón o extendiéndose como frondes a modo de hojas, abanicos o pliegues. De color marrón, amarillo o verde, con esqueleto esponjoso y poroso. Los coralitos, que emergen sólo en una cara, son redondos y están inmersos, y miden entre 1,5 y 2,5 mm de diámetro. Los septa son cortos y limpios y sus tentáculos generalmente sólo son extendidos durante la noche, y con semejanza a una flor (Veron, 1986). Los pólipos son muy pequeños y están muy espaciados en la superficie de la colonia. También presentan nematocistos y los emplean en la caza de fitoplancton. Normalmente su tamaño es de entre 20 y 50 cm de diámetro, pero en ocasiones mucho mayor, llegando a alcanzar alguna colonia metros de diámetro. Su distribución geográfica comprende el Indo-Pacífico, desde Somalia, Kenia, Madagascar, Mar Rojo, el Golfo Árabe y el Pacífico oeste. Se ubican en zonas soleadas del arrecife, laderas y zonas costeras rocosas, entre 0 y 40 m de profundidad, aunque es más común entre 2 y 15 m y suelen habitar en aguas turbias.

1.5 Objetivos

Existe un gran déficit de investigación fundamental sobre los procesos que suceden cuando se realiza la electrolisis del agua de mar. En particular, casi todos los resultados de la bibliografía muestran medidas en mar abierto y apenas se encuentran resultados de electrolisis en condiciones controladas de laboratorio o en acuarios.

Los objetivos del presente estudio son aplicar técnicas electroquímicas para el depósito de minerales en el laboratorio y un acuario dedicado al mantenimiento de corales; seguir y analizar los parámetros químicos del agua de mar que afectan al depósito en los electrodos del laboratorio a diferentes temperaturas y realizar un estudio de la composición química, la morfología y estructura cristalina de dichos depósitos en función de la temperatura del agua.

Se han realizado estudios preliminares sobre el efecto que tienen los tratamientos electroquímicos en el crecimiento de los corales ubicados en un acuario perteneciente a la empresa TodoPez.

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Materiales laboratorio

2.1.1 Reactivos

El agua empleada para realizar los estudios de electrolisis en el laboratorio, se preparó mediante la adición de sal de acuario (Red Sea, Coral Pro Salt) a agua destilada, hasta alcanzar 35,00 psu. El volumen del tanque de agua fue de 27L.

El resto de reactivos usados en el mantenimiento y análisis del agua fueron nitrato potásico (Labkem, Analytical Grade ACS); cloruro potásico (Panreac, PRS); ácido clorhídrico (VWR, 35% GPR Rectapure); negro de ericromo T (VWR, Prolabo); etanol (Azlon, Dripblock); cloruro amónico (VWR, Rectapur); sal disódica de ácido etilendiaminotetracético (Panreac, PRS-CODEX); amoníaco (Merck, pro analysi); hidróxido sódico (VWR, Prolabo); cloruro de Calcio (Panreac, pure); cloruro de Magnesio (Alfa Aesar, 98%); carbonato de Sodio (Merck, pro analysi) y bicarbonato de sodio (Merck, pro analysi).

2.1.2 Electrodo

Para realizar los ensayos electroquímicos a distintas temperaturas se empleó como cátodo una malla de acero inoxidable (ATSI 304) de 3x5 cm, y como ánodo una malla de titanio expandido.

2.1.3 Fuentes de corriente y aparatos

Se ha utilizado una fuente de corriente constante o galvanostato (BLAUSONIC DC). Además, se requiso de un voltímetro (Silver electronics UT30B), un pH-metro (CRISON GLP 22), un conductímetro (Eutech instruments CON 700) y un espectrofotómetro (UV-vis Thermo Scientific Helios Zeta), para realizar las mediciones de los distintos parámetros a tener en cuenta.

2.1.4 Equipo SEM, EDS Y DRX

Se hizo uso de equipos disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante: un microscopio de barrido Hitachi (S-3000N), el cual tiene acoplado un detector de rayos X Bruker (XFlash 3001) para microanálisis EDS (*Energy dispersive X-ray spectroscopy*) y mapping. El análisis DRX (Difracción de rayos X) se ha llevado a cabo mediante un equipo Bruker (D8-Advance) con espejo Göebel y con un generador de rayos X KRISTALLOFLEX (K 760-80F).

2.2 Materiales corales

2.2.1 Electrodo

Para el experimento piloto con corales en la empresa TodoPez, de la cual se darán detalles en un apartado posterior, se utilizó una malla de acero inoxidable (ATSI 304) de 1x0,5 m, sobre la que se ubicaron las distintas especies de coral del estudio y como blanco se utilizó una malla de plástico de las mismas dimensiones.

2.2.2 Fuentes de corriente y aparatos

Se empleó una fuente de corriente constante o galvanostato (BLAUSONIC DC), un voltímetro (Silver electronics UT30B), un pH-metro (CRISON GLP 22) y un conductímetro (Eutech instruments CON 700) para hacer un seguimiento de los parámetros del agua independiente del realizado por dicha empresa.

2.3 Metodología laboratorio

2.3.1 Análisis del agua

Se realizó un análisis semanal de los parámetros químicos del agua de mar tanto de la preparada en el laboratorio como la de la empresa TodoPez. Dichos análisis se iniciaron extrayendo una muestra de aproximadamente 40 mL de ambas peceras, determinando su temperatura, conductividad, pH, dureza y concentración de calcio.

Una vez determinados los parámetros iniciales se procedió al cálculo de la salinidad práctica, mediante las ecuaciones y el algoritmo que aparece en los apéndices. La salinidad (S) de una muestra de agua de mar se define como la relación de conductividades entre la conductividad eléctrica de una muestra de agua de mar y la de una disolución acuosa de cloruro potásico (KCl) que contiene 32,4356 g de KCl por kilogramo de disolución, ambas a una temperatura de 15°C y una presión de 1 atm (Montilla y Salinas, 2015).

Posteriormente se utilizó el método de Anderson y Robinson (Pilson, 1998) para la determinación de la alcalinidad total. Consiste en medir el pH tras la adición de una cantidad conocida de ácido clorhídrico. Se toman 20 mL de la muestra de agua de mar que se desee analizar y se añaden 5 mL de ácido clorhídrico diluido a 0,01 M medidos con precisión. Seguidamente, se efectúa una medida de pH calibrando el electrodo, si fuese necesario, con la solución tampón de pH 4. Finalmente, mediante la salinidad y el coeficiente de actividad del ion hidronio, es posible determinar la alcalinidad total tal como se indica en los apéndices. La alcalinidad resulta una magnitud fundamental para evaluar la calidad de las aguas naturales

(Montilla y Salinas, 2015), siendo el sistema carbonato/bicarbonato el mayor aporte de alcalinidad del agua de mar.

Con el fin de determinar la cantidad de moles totales de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}), es preciso determinar la dureza total mediante titrimetría con EDTA. El procedimiento consiste en introducir 2 mL del agua de mar a analizar en un Enlarmeyer de 100 mL, añadir 1 mL de solución tampón pH 10 ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) y unas 5 gotas de solución de negro de ericromo T al 0,5% de etanol y se coloreará de rojo oscuro. Manteniendo la agitación, se valorará con la solución de EDTA de 0,005 M hasta que vire de rojo a azul. Se repetirán las valoraciones hasta conseguir 3 resultados concordantes.

Para conocer la cantidad del calcio presente en la disolución se hizo uso de un espectrofotómetro y un test de calcio para acuarios (MERCK). Tras aplicar el protocolo adecuado para la salinidad de nuestra pecera indicado en dicho test, la muestra se colorea de rosa. Después de introducir un blanco para calibrar el espectrofotómetro a 430 nm, debemos esperar 8 minutos, momento en el cual se llega al máximo de coloración. Del mismo modo, se realizarán todas las muestras a analizar. Mediante la resta de la dureza total y la cantidad de calcio obtenida, podremos estimar la de magnesio, obviando el estroncio que se encuentra en mucha menor concentración.

2.3.2 Electrólisis de agua de mar

Los ensayos en el laboratorio se realizaron en dos peceras unidas únicamente por un puente salino de algodón. Una de ellas, con 27 L de agua de mar preparada a 35 psu y con agitación continua, actuó como catolito. La otra, más pequeña, con una disolución de nitrato potásico de 0,7 M, actuó como anolito. De esta forma, se evitó la formación de especies indeseables por parte de las reacciones de oxidación.

Cada semana se sumergía parcialmente en el catolito, un electrodo de malla de acero inoxidable de 3x5 cm en condiciones de agitación. Por otro lado, en el anolito se sumergió una malla de titanio en condiciones estáticas, la cual sufriría la reacción de oxidación con su posible corrosión.

Una vez sumergidos los electrodos, se conectaron a la fuente de corriente a 0,1 mA/cm² constantes y se reguló la temperatura del agua, variando entre 5°C y 35 °C. Tras el ensayo, se extraía la rejilla usada como cátodo de la pecera y se dejaba secar. Una vez seca, pesada y sin rastro de humedad, se procedía a su recorte con el fin de lograr un tamaño adecuado para su posterior análisis.

El fin de este ensayo es determinar la respuesta de algunos parámetros químicos del agua de mar, la concentración de determinadas sustancias disueltas en dicha agua y el efecto que tiene

sobre el depósito la aplicación de las distintas temperaturas. A lo largo de este, se hizo un control semanal de los parámetros del agua de mar. En el caso de observar alguna variación, se realiza un mantenimiento del agua de mar, que constó principalmente de la restauración de las concentraciones iniciales de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} y HCO_3^- , mediante la adición de compuestos como, CaCl_2 , MgCl_2 , NaCO_3 y NaHCO_3^+ (Olivé, 2016). Antes de añadir la cantidad de compuestos adecuada en la pecera, se diluían en una muestra de agua extraída de esta.

También se observó la evaporación parcial en las peceras, procediendo a enrasar con agua destilada hasta los niveles iniciales. Además, se ha observado la acumulación de CaCO_3 en el fondo de la pecera de 27 L y una acumulación de óxido de titanio en la rejilla que actuaba como ánodo, el cual proporcionaba cierta resistencia al paso de corriente, al ser aislante eléctrico.

2.3.3 Caracterización del depósito

La composición, morfología y estructura cristalina de los depósitos se determinó mediante microanálisis de EDS, SEM y difracción de rayos X. Para cada uno de ellos se realizaron tres imágenes de microscopía SEM a 50, 100 y 500 aumentos, tres espectros de EDS, uno para cada aumento y un difractograma de rayos X.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es la técnica de análisis que se ha utilizado en el estudio de las diversas superficies catódicas, con el fin de observar el efecto de la variación de temperaturas en la morfología de las diversas estructuras mineralógicas y su evolución. La técnica consiste en un barrido superficial de las muestras mediante un haz de electrones para formar imágenes de alta resolución utilizando las interacciones electrón-materia.

Con el propósito de determinar la naturaleza química de las estructuras mineralógicas y cuantificar los elementos presentes en los depósitos, se ha utilizado la técnica Energía Dispersiva de rayos X (EDS), acoplada al SEM, en diversas áreas de los electrodos.

La técnica de análisis de difracción de rayos X ofrece una caracterización cristalográfica de los depósitos. En él se pueden identificar las fases cristalinas mayoritarias que componen cada uno de dichos depósitos. Las intensidades se toman como altura de los picos o áreas de planos cristalográficos, los cuales se representan asignando un valor de 100 al pico más intenso y el resto se reescala respecto a éste (Bragg, 1895). Para las medidas de difracción, se han realizado barridos con un intervalo de $0,05^\circ$ y con un tiempo de rotación de 30 segundos.

2.4 Metodología corales

2.4.1 Instalaciones TodoPez

Estas instalaciones ubicadas en Monforte del Cid (Alicante) tiene unos 65000 L de agua en circuito cerrado, que circula por los cientos de peceras del local, las cuales albergan más de 1000 especies y mantienen un mínimo de 25000 animales, procedentes del Mediterráneo y de los mares tropicales de Kenia, Egipto, Hawai, Vietnam, Filipinas, Australia, Florida y la República Dominicana. Cuentan con instalaciones especiales para corales duros SPS (*small polyp stone*) y LPS (*large polyp stone*) y blandos; piscina de tiburones; instalaciones de cuarentena y tratamiento y centro de reproducción o criadero (hatchery). Los organismos son adquiridos por clientes de todo el mundo, pero sobre todo de Portugal, España, diversos países europeos y Turquía.

Pueden albergar hasta 30 o 40 especies de corales y son procedentes de diversas zonas del mundo. Son distribuidos en tres tanques interconectados entre si, con bombeo, filtrado y focos de luz azul, a cuya agua se le realiza un control semanal.

En estos tanques se instalaron las rejillas, tanto para el blanco como para el proyecto piloto, sobre las cuales se pusieron los corales a estudiar. Ambas fases del experimento se localizaban en tanques distintos, por cuestiones de espacio y para que el paso de corriente no interfiriera con el blanco.



Figura 1. Rejillas del ensayo piloto (derecha) y del blanco (izquierda), con sus respectivos corales encima. En la fotografía del piloto, también pueden apreciarse los puentes salinos y el compartimento del ánodo.

El agua de mar de todas las instalaciones, preparada con sal de acuario, es filtrada mediante dos fases, una aerobia (skimmer y roca viva) y una anaerobia (biopellets). Además, cuando reciben una importación muy grande tratan el agua con ozono, ya que tiene efecto bactericida y es un agente oxidante muy poderoso, con lo que se mejora la efectividad del skimmer.

Por último, en TodoPez siguen dos líneas de investigación:

- La extracción de productos o sustancias de organismo bentónicos, para su comercialización y rentabilización de los cultivos de la empresa.
- El tratamiento de aguas con cultivos de fitoplancton o bioflocs.

2.4.2 Análisis fotográfico crecimiento corales

Para estimar el crecimiento de los corales del estudio piloto se utilizó el programa ImageJ. Dicho programa nos permitió medir el área (cm^2) de las tres especies de corales seleccionadas, mediante la toma previa de fotografías. Se tomaron fotografías semanalmente, con escala, tanto del estudio piloto como del blanco, para así comparar si el sistema electroquímico favorecía o no el crecimiento del coral. Los datos obtenidos se almacenaron, trataron y analizaron en Excel, obteniéndose tres regresiones lineales. Dicho modelo matemático nos ha permitido aproximar la relación de dependencia entre la variable dependiente, área de los corales (cm^2) y la variable independiente, el tiempo, para *Echinophyllia sp.*, *Montipora sp.* y *Turbinaria reniformis*.

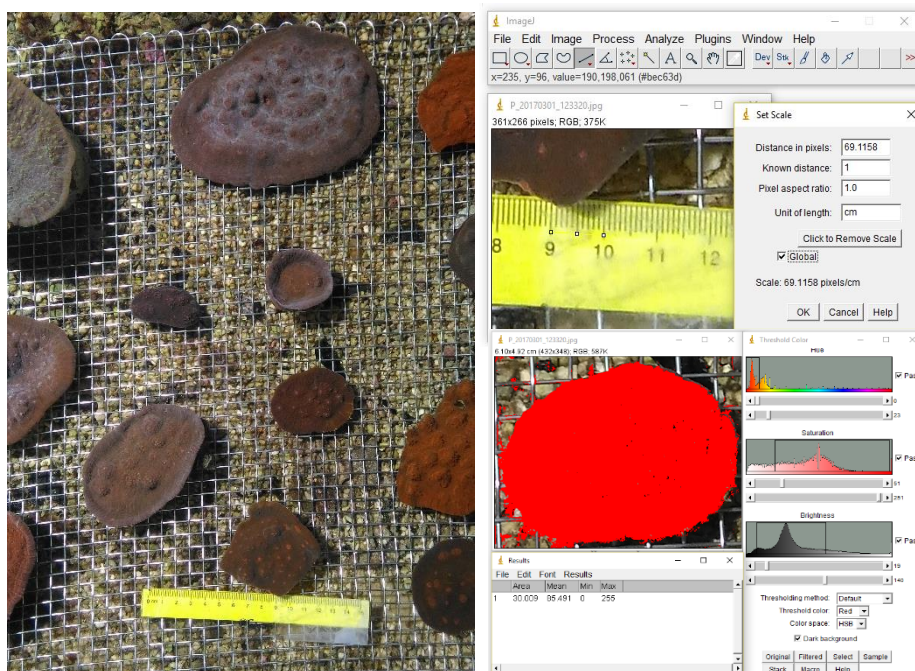


Figura 2. Metodología para medir el crecimiento en área de los corales mediante ImageJ.

3. PLAN DE TRABAJO

CRONOGRAMA

		2017																			
		FEBRERO				MARZO				ABRIL				MAYO				JUNIO			
FASES	ACTIVIDADES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Documentación sobre el tema	Recopilación y búsqueda de bibliografía																				
	Adquisición de conocimientos electroquímicos																				
	Elaboración del diseño experimental																				
Trabajo de laboratorio	Preparación de los tanques																				
	Análisis experimental previo																				
	Análisis electroquímico del agua de mar																				
	Síntesis del depósito y rectificación del agua																				
Trabajo en TodoPez	Análisis electroquímico del agua de mar																				
	Análisis fotográfico del crecimiento de corales																				
Trabajo de los Servicio Técnicos	Técnicas de análisis DRX																				
	Técnicas de análisis SEM y EDS																				
Realización de la memoria	Procesado de datos																				
	Análisis de los resultados obtenidos																				
	Redacción de la memoria																				
	Entrega de la memoria																				

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Electrolisis del agua de mar: parámetros químicos del agua de mar

Mientras que la dureza y la alcalinidad no presentan cambios bruscos respecto a la variación de temperatura, la alcalinidad total y la salinidad si muestran cambios más notorios.

La dureza o concentración de cationes divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}), como se observa en la figura 3A, muestra un comportamiento ligeramente creciente conforme aumenta la temperatura. Se observa un máximo de concentración a 35°C, siendo 0,086 M. Aunque el mínimo se encuentre a 5°C con 0,072 M, se ve que la dureza se mantiene constante en las primeras tres temperaturas.

La figura 3B, muestra una variación positiva de la salinidad conforme aumentamos la temperatura. Mientras que en las tres primeras temperaturas no se notan cambios importantes, siendo los valores de 15°C y 25°C prácticamente similares, a 35°C se observa un máximo de salinidad de 37,9 psu.

Para la supervivencia del coral, no es recomendable que el pH adquiriera valores inferiores a 7,8 ni superiores a 8,3. Como se observa en la figura 3C, el único valor de pH que entraría dentro de dicho rango es el de 25°C con 8. La disminución de pH hace que la concentración del ion carbonato en el agua de mar disminuya. Cada vez hay más pruebas de que muchos organismos que calcifican, lo hacen con dificultad a menos que el agua en la que viven esté altamente sobresaturada de carbonato cálcico. La figura 2C muestra una suave pendiente negativa del pH, estando el máximo en 5°C con 8,6 y el mínimo en 35°C con 6,98, teniendo las dos primeras temperaturas valores similares.

En la figura 3D, se observa una tendencia decreciente de la alcalinidad total, a causa de que el valor mínimo de alcalinidad total, $1,456 \times 10^{-5}$ M, se da en 35°C, mientras que muestra un comportamiento prácticamente constante de 5°C a 25°C.

La alcalinidad total se correlaciona negativamente con la temperatura y la disolución de CaCO_3 en el agua de mar (Lee *et al.*, 2006).

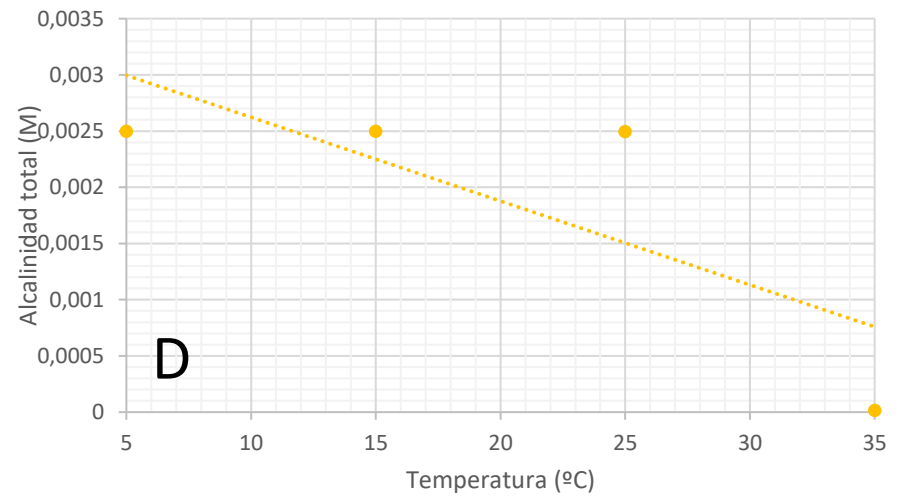
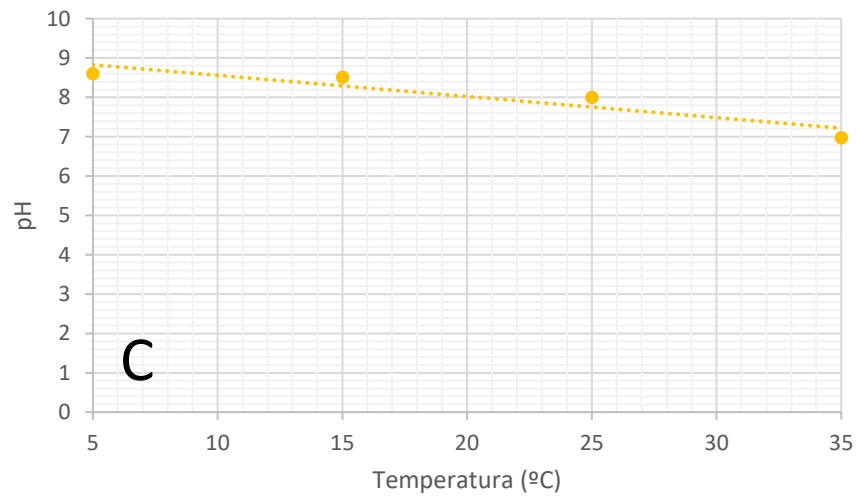
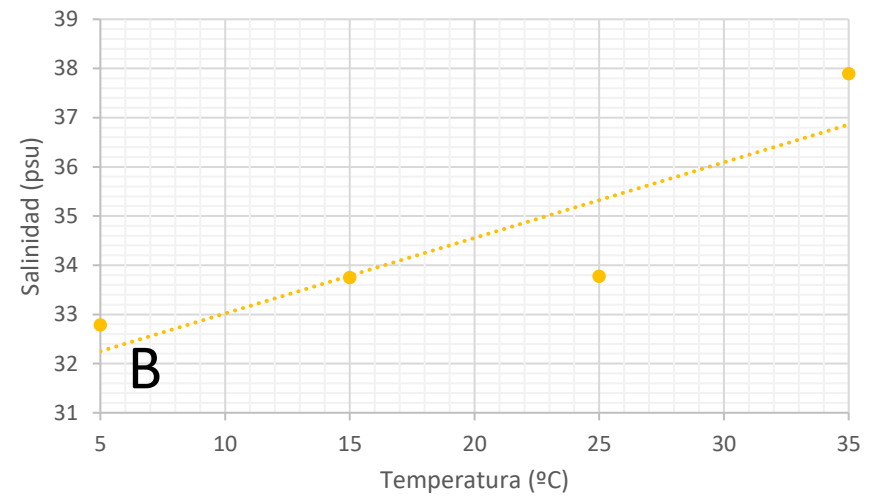
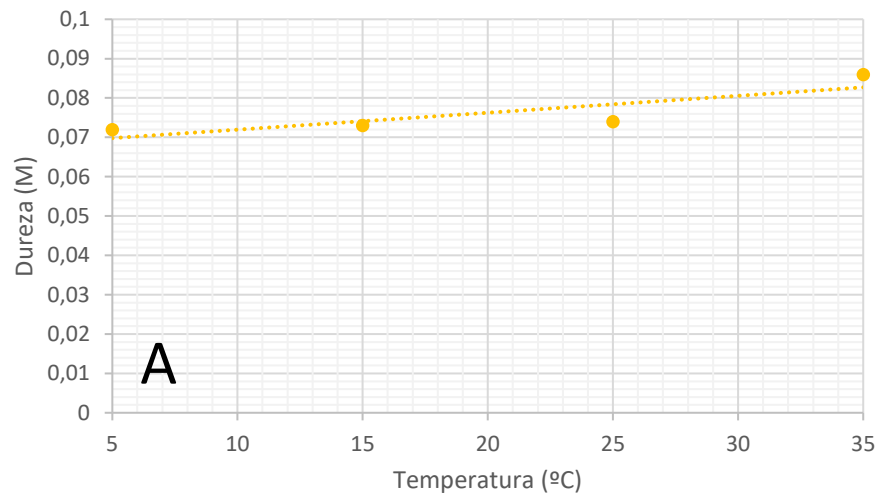


Figura 3. (A) Dureza (M), (B) Salinidad (psu), (C) Ph, y (D) Alcalinidad total (M) frente a las cuatro temperaturas seleccionadas para el estudio.

A la suma de las concentraciones de las formas disueltas de CO_2 , se les llama carbono inorgánico disuelto o DIC (*Dissolved Inorganic Carbon*). Estas concentraciones pueden influir significativamente en el pH de la solución y determinan de manera fundamental a la alcalinidad del agua de mar, por ello se ha analizado el efecto del CO_2 , CO_3^{2-} , HCO_3^- y su suma a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 4A se observa como este parámetro disminuye con la temperatura, exceptuando en la de 25°C con $2,35 \times 10^{-3}$ M, donde se encuentra el máximo. Comparando las concentraciones de las primeras tres temperaturas con la de 35°C, el mínimo con $5,46 \times 10^{-6}$, éstas son relativamente parecidas. Los resultados para el carbono inorgánico disuelto son similares a los obtenidos para la alcalinidad total, ya que ambos se caracterizan por ser parámetros indicadores de las concentraciones de especies disueltas en el agua.

El dióxido de carbono reacciona con agua para formar ácido carbónico, haciéndola más ácida. A medida que la presión parcial de este gas en la atmósfera aumenta, también lo hace el CO_2 disuelto en el agua superficial. Esto hace que las proporciones relativas de todos los componentes del sistema carbono y borato cambien y que disminuya el pH del agua de mar superficial (Montilla y Salinas, 2015). Para el $\text{CO}_2(\text{aq})$, el máximo se encuentra en 25°C con un valor de $3,183 \times 10^{-5}$ M y el mínimo en 35°C con $5,46 \times 10^{-7}$ M, al igual que para el DIC. La tendencia del $\text{CO}_2(\text{aq})$ es prácticamente constante, como se muestra en la figura 4C.

En la figura 4D se muestra la relación existente en el sistema carbonato/bicarbonato frente a las distintas temperaturas del estudio. Aunque ambas tendencias son decrecientes, las concentraciones de carbonato son de un orden de magnitud o incluso dos, para la última temperatura, menor que las del bicarbonato. Tanto para la concentración de bicarbonato como para la de carbonato, el mínimo se da a 35°C, con concentraciones de $3,9 \times 10^{-6}$ M y $2,65 \times 10^{-8}$ M, respectivamente, bastante más pequeñas que para el resto de temperaturas. El máximo de concentración de bicarbonato se da a 25°C y el de carbonato a 15°C, aunque las concentraciones de las primeras tres temperaturas no varían en demasía para ambos casos.

La diferencia entre la dureza y la concentración de calcio corresponde a la concentración de magnesio, despreciando la de estroncio ya que se encuentra a nivel de 9×10^{-5} M en el agua de mar. En la figura 4B se observa una tendencia creciente para el calcio y una decreciente para el magnesio. El máximo de concentración de calcio, 0,0485 M, coincide con el mínimo de concentración de magnesio, 0,0278 M, a 25°C. Y ocurre lo mismo a la inversa, con valores de 0,0304 M para el calcio y 0,0416 M para el magnesio a 5°C. Los descensos en la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden estar relacionados con el proceso de depósito de especies como la calcita y el aragonito para el calcio y la brucita para el magnesio.

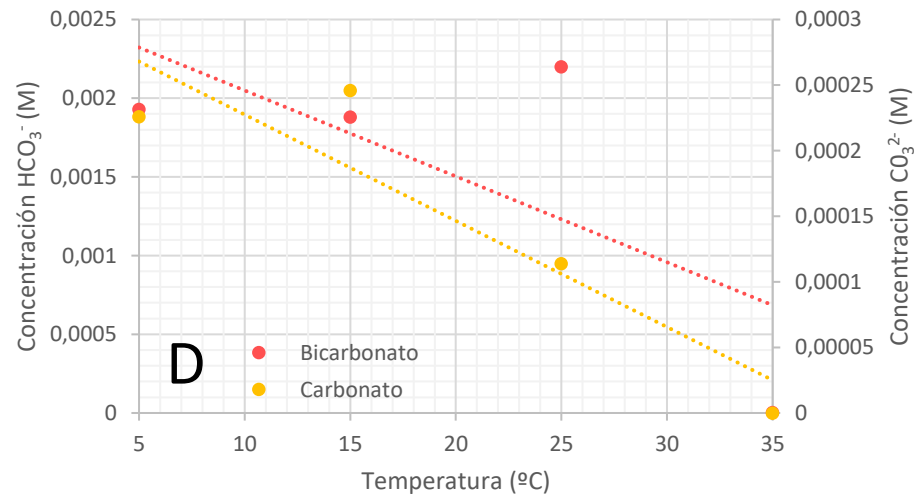
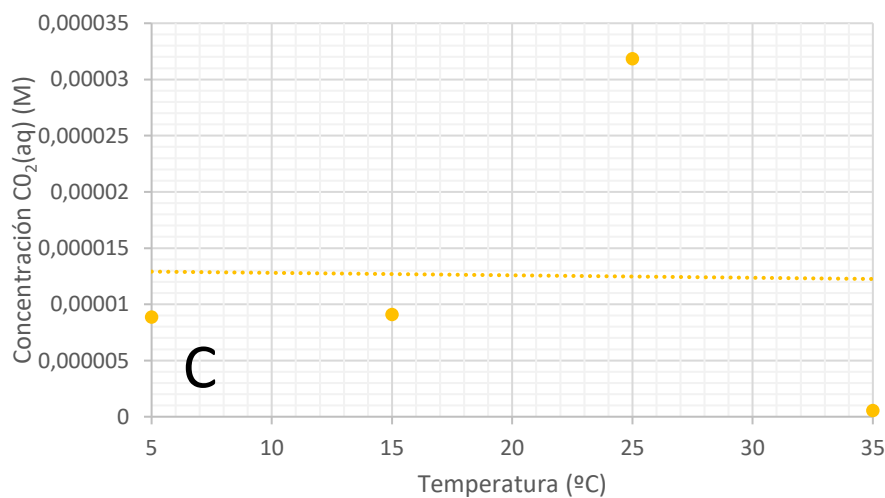
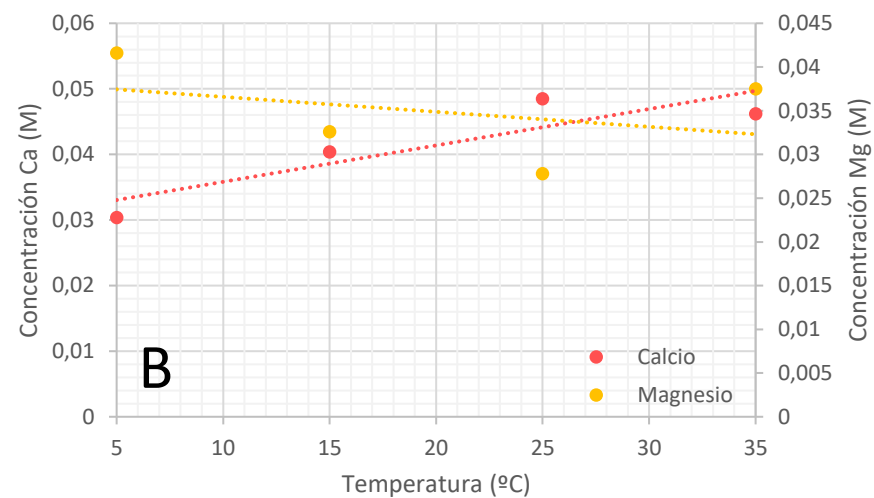
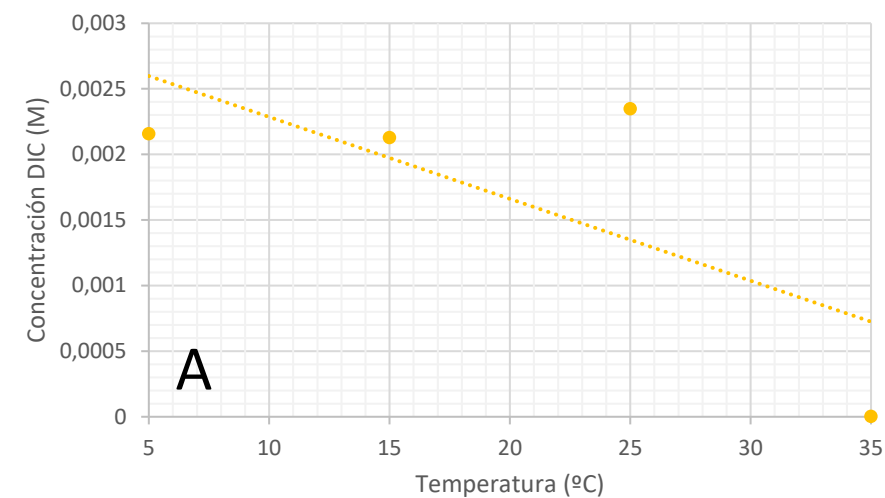


Figura 4. Concentración (M) de (A) DIC, (B) Ca y Mg, (C) CO₂(aq), y (D) HCO₃⁻ y CO₃²⁻ frente a las cuatro temperaturas seleccionadas para el estudio.

4.2 Precipitación minerales en el cátodo y caracterización del depósito

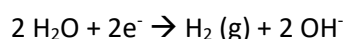
4.2.1 Precipitación de minerales.

Parámetros químicos	Valor inicial	Valor estándar	agua marina
pH	8,18	8,2	
Alcalinidad total	0,00250 M	0,00238 M	
[Ca ²⁺]	0,03229 M	0,01052 M	
[Mg ²⁺]	0,04321 M	0,05405 M	
[CO ₃ ²⁻]	0,000137 M	0,00027 M	
[HCO ₃ ⁻]	0,00215 M	0,00179 M	

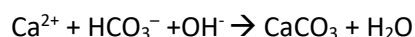
Tabla 1. Valores de los parámetros químicos medidos al inicio de la síntesis de los diversos depósitos frente a los valores del agua marina estándar.

Como se observa en la Tabla 1, la Alcalinidad total, la concentración de calcio y la de bicarbonato presentan un incremento respecto a la composición del agua marina estándar. Sin embargo, la concentración de magnesio y carbonato han disminuido. A pesar de que los valores del agua preparada para el experimento distaban de los del agua marina estándar, se tomaron como referencia para realizar las múltiples rectificaciones.

Con el fin de comparar los distintos depósitos variando la temperatura, se fijaron 7 días de electrolisis a 3Ma, lo que supone una carga eléctrica de 1814,4 C para su formación. La reacción en el cátodo donde se forma el depósito, es la producción electroquímica de hidrógeno por la reducción del agua (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*):



Se consume un electrón por molécula de OH⁻ generado y asumiendo que el depósito formado corresponde en su totalidad a carbonato cálcico según la reacción:



, cada electrón que se transfiere daría lugar a una molécula de CaCO₃.

Por tanto, cada mol de electrones transferido, equivale a una carga eléctrica de 96485 C tal y como se indica en la definición de la constante de Faraday, se depositaría un mol de CaCO₃. En nuestro caso, y si la eficacia del paso de corriente por el electrodo fuera del 100%, se formarían 0,0188 moles o 1,881 gramos de CaCO₃.

Electrodos	Temperatura (°C)	Intensidad (mA)	Carga eléctrica (C)	Carga específica (C/L)	Tiempo electrolisis (s)
1	15	3	1814400	67200	604800
2	15	30	5121000	189666,667	170700
3	5	3	1814400	67200	605520
4	25	3	1807320	66937,778	602440
5	35	3	1815840	67253,333	605280
6	25	4,2	1780380	65940	423900
7	25	0,954	1818514,8	67352,4	1906200

Tabla 2. Características electroquímicas de los depósitos.

El resultado de los distintos ensayos llevados a cabo a distintas temperaturas, fue una rejilla de acero con su correspondiente depósito adherido. También se realizaron tres pruebas, una a 15°C, 1 mA/cm² y durante solo 2 días y dos al final del ensayo, a 25°C, 0,3 mA/cm² y durante 5 y 22 días, como se muestra en la Tabla 2. En el electrodo 2 y 3 se apreciaba claramente el agregado blanquecino uniforme, siendo mayor en el de intensidad más elevada. En el resto de electrodos apenas era visible el depósito.

Seguidamente se ha determinado la masa depositada para cada electrodo, restando el peso de un electrodo sin depósito al peso de los electrodos después de la electrolisis. Para los electrodos que presentaban más depósito, 0,253 g y 0,156 g, se formaron depósitos blanquecinos claramente visibles, a 5°C y 15°C, respectivamente. Debido a excesiva cantidad este en el electrodo 2, se desprendía con facilidad. Se tuvo que quitar dicho electrodo en solo dos días, porque se formó demasiado óxido en el ánodo, dificultando el paso de corriente eléctrica.

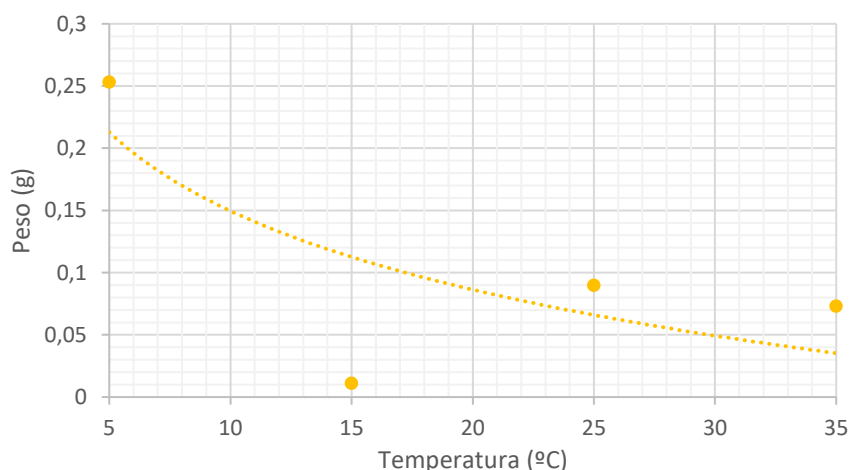


Figura 5. Cantidad de depósito precipitado según la temperatura del agua de la pecera.

La figura 5 muestra una tendencia logarítmica decreciente del peso de los depósitos conforme aumentamos la temperatura del agua de mar. Se observa el máximo a 5°C, con 0,253 g y el mínimo a 15°C, con 0,012 g. Al ser la carga eléctrica pasada en electrodo 2 bastante menor que para los demás, dicho punto se quitó de la figura. El valor de 25°C es una media del peso del depósito de los tres electrodos tratados a esta temperatura.

Tanto la solubilidad de la brucita, como la de la calcita y la del aragonito se ve favorecida a baja temperatura, por lo que explicaría la formación de más depósito a temperaturas más bajas. El hecho de que en global se forme más depósito a bajas temperaturas, también se puede deber a que los OH^- generados difunden más lentamente hacia el seno de la disolución en estas condiciones. Esto hace que la concentración local de OH^- sea más alta en el entorno del electrodo y se acelere el depósito.

4.2.2 Caracterización morfológica y química de los depósitos

La figura 6 muestra las imágenes SEM del depósito a 5°C y el espectro EDS del mayor de los aumentos. Se aprecia un depósito aglomerado formado por cristales cúbicos y en algunas zonas donde se puede ver el acero de la rejilla. Si nos fijamos en el espectro EDS, se observa la presencia de calcio en torno a 3,7 keV, con una intensidad de 12,5 cps. También se observan dos picos notables, correspondientes a magnesio y oxígeno, localizados en una posición cercana a 1,3 y 0,5 keV y con valores de 15,5 y 19 cps, respectivamente. Estos datos indican que el depósito formado por cristales cúbicos corresponde a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en forma de brucita y a CaCO_3 en sus dos formas, calcita y aragonito.

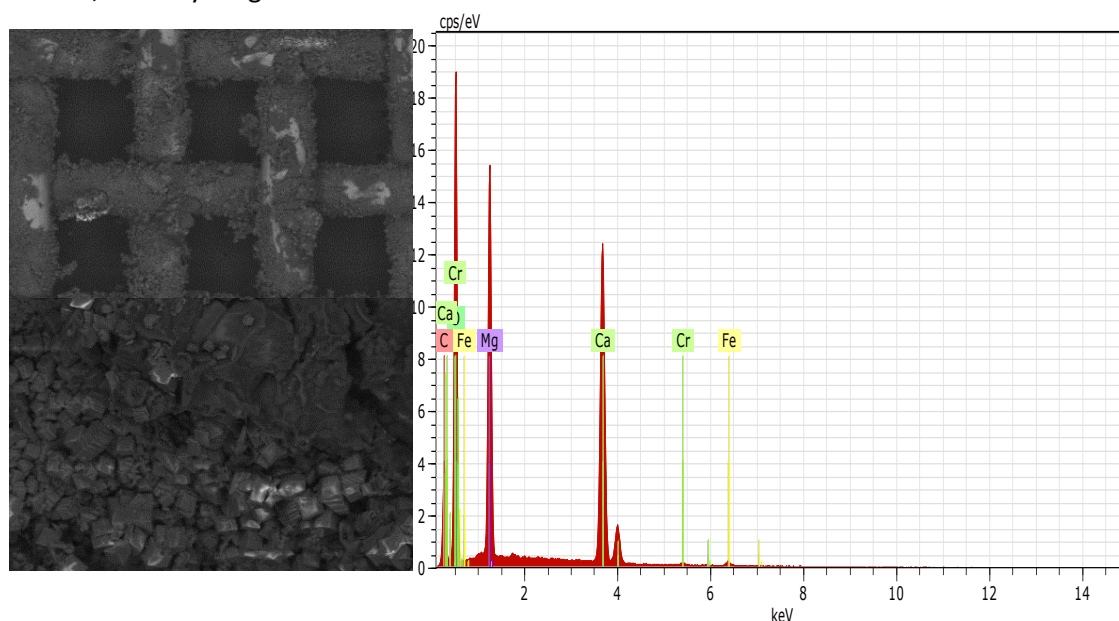


Figura 6. Imágenes obtenidas mediante SEM a 50x y 500x del depósito a 5°C y el espectro EDS correspondiente al mayor de los aumentos.

La figura 7 muestra las imágenes SEM del depósito a 25°C y el espectro EDS del mayor de los aumentos. Se aprecia un depósito más claro, menos rugoso y en menor cantidad que el de 5°C. Si nos fijamos en el espectro EDS, se observa un pico de calcio y otro de oxígeno en torno a 3,7 y 0,5 keV, con una intensidad de 11,3 y 11,4 cps, respectivamente. También se observa la presencia de hierro, ya que el depósito no cubre completamente el electrodo y cantidades pequeñas de magnesio, cloro, cromo, carbono y níquel.

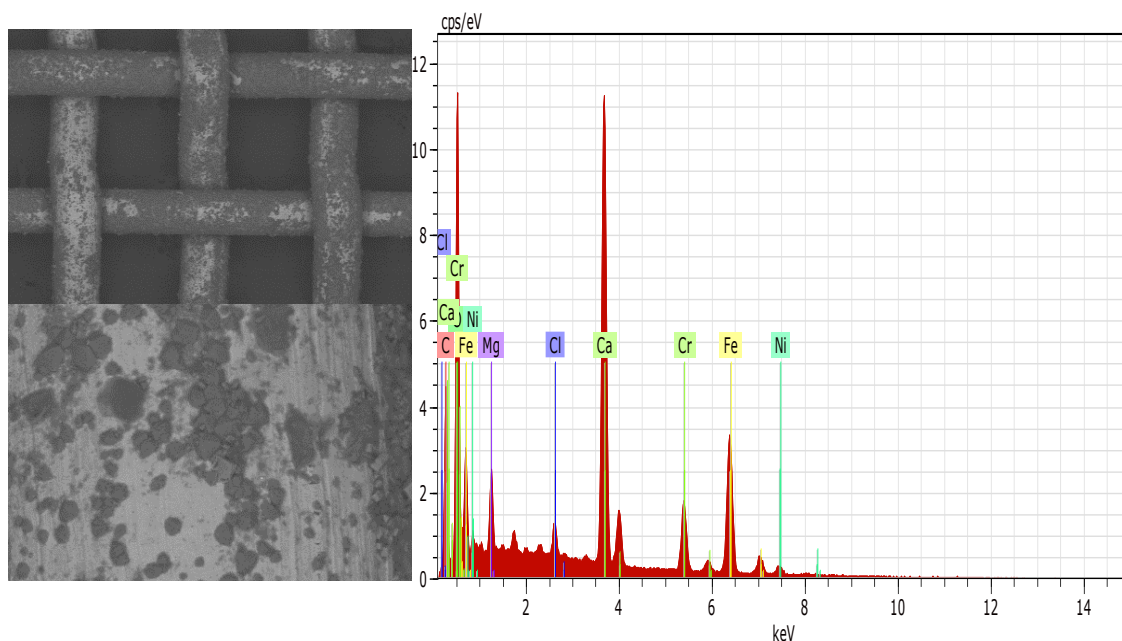


Figura 7. Imágenes obtenidas mediante SEM a 50x y 500x del depósito de 25°C y el espectro EDS correspondiente al mayor de los aumentos.

Se aprecia en las imágenes SEM a 35°C de la figura 8, que no hay apenas depósito sobre el electrodo. Si observamos el espectro EDS, destacan notablemente un pico de hierro y otro de cromo a 6,4 y 5,4 keV, con 5,7 y 3,1 cps, respectivamente. También se observa algo de cloro, cobre, sodio y níquel y cantidades ínfimas de azufre, magnesio, potasio, silicio y calcio. Por lo que se deduce, que los cristales que se aprecian en las imágenes corresponden a NaCl.

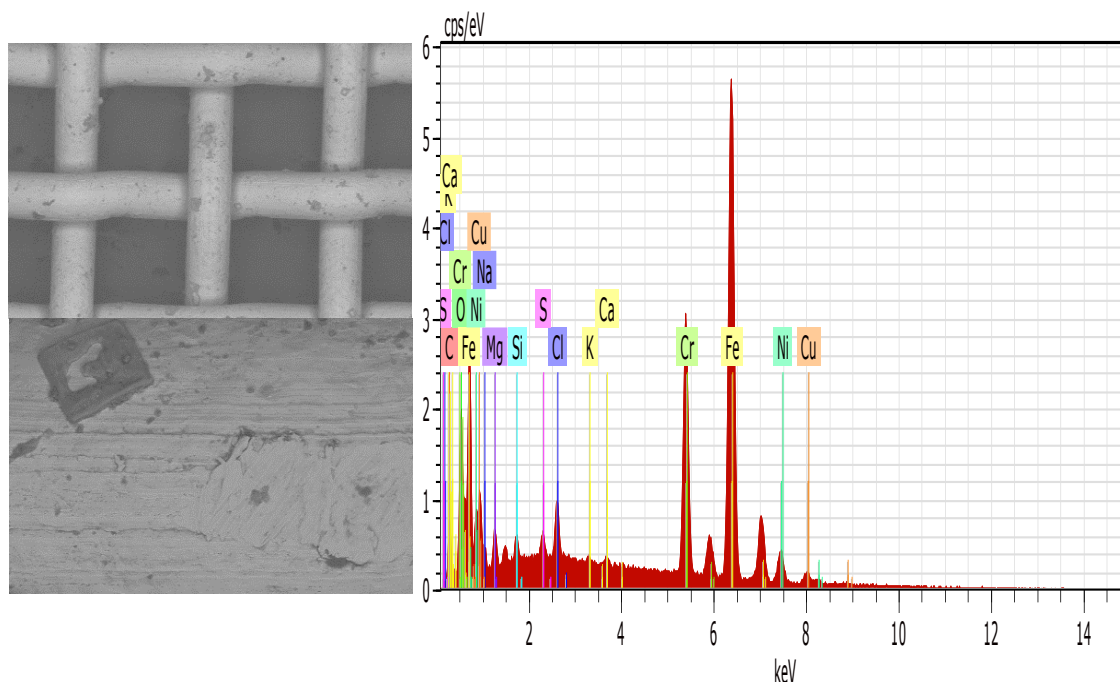


Figura 8. Imágenes obtenidas mediante SEM a 50x y 500x del depósito de 35°C y el espectro EDS correspondiente al mayor de los aumentos.

Los pesos atómicos normalizados nos informan de la proporción de los distintos compuestos en el depósito. La composición atómica de las muestras experimenta una disminución porcentual tanto del calcio como del magnesio y un aumento porcentual para la halita, a medida que aumenta la temperatura. A 5°C los porcentajes son 52,68 % para el calcio y 47,32% para el magnesio. A 25°C son 83, 73% para el calcio, 12,89% para el magnesio y 3,38% para la halita. Y a 35°C son 4,05% para el calcio, 32,42% para el magnesio y 63,51% para la halita.

4.3.3 Características cristalográficas de los depósitos

El carbonato de calcio precipita en dos formas principales: el aragonito (ortorrómbico) y la calcita (romboédrica). El aragonito es menos estable y más soluble que la calcita, por lo que los sedimentos de aragonito son mucho menos abundantes (Montilla y Salinas, 2015). De esta forma, organismo como los corales, que hacen sus esqueletos de aragonito, están en mayor riesgo que los organismos secretores de calcita.

Mediante pequeños cambios relativos en los parámetros externos: temperatura, concentración de calcio y magnesio, salinidad, presión... se puede modificar drásticamente tanto la textura y la forma, como el tamaño de los cristales del depósito (Krauss *et al.*, 2008).

La figura 9 muestra el difractograma de rayos X del depósito formado a 5°C, donde se pueden observar hasta 41 picos de máxima difracción. Los picos de mayor intensidad corresponden generalmente a calcita, siendo el compuesto más abundante en el depósito, respecto al aragonito y la brucita, como bien indican las bandas de colores. El pico de máxima intensidad para la calcita se localiza a 29°, correspondiente al plano cristalográfico 104 (Rademaker y Launspach, 2011). El aragonito presenta muchos picos estrechos, casi inapreciables y simétricos. La brucita muestra una distribución regular a lo largo del depósito con picos de intensidad no muy variables. Los picos relativos de máxima intensidad correspondientes a este compuesto se encuentran localizados a 18,59°, 38,59° y 59° en los planos cristalográficos 001, 101 y 110, respectivamente (Schaefer *et al.*, 2011).

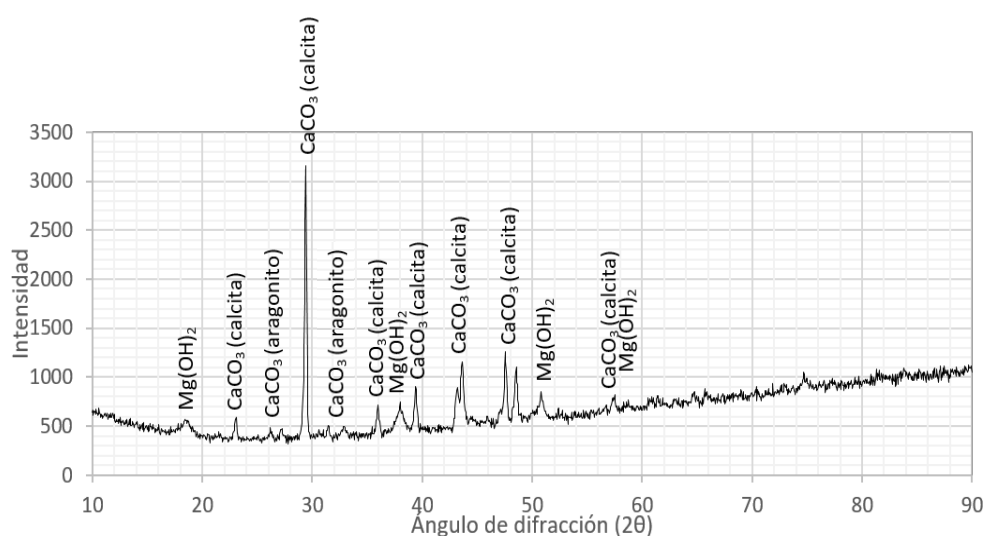


Figura 9. Difractograma de rayos X del depósito a 5°C, donde se muestra la intensidad de los componentes principales frente al ángulo de difracción (2θ).

La figura 10 muestra el difractograma de rayos X del depósito formado a 25°C, donde se pueden observar hasta 28 picos de máxima difracción. Los picos de mayor intensidad corresponden al acero expandido, seguido del aragonito, la monohidrocalcita y la halita. Los picos de máxima intensidad de estos tres últimos compuestos se encuentran muy a la izquierda del difractograma, con valores de 89,4°, 90° y 84°, respectivamente. Todos ellos presentan muchos picos estrechos, casi inapreciables y simétricos.

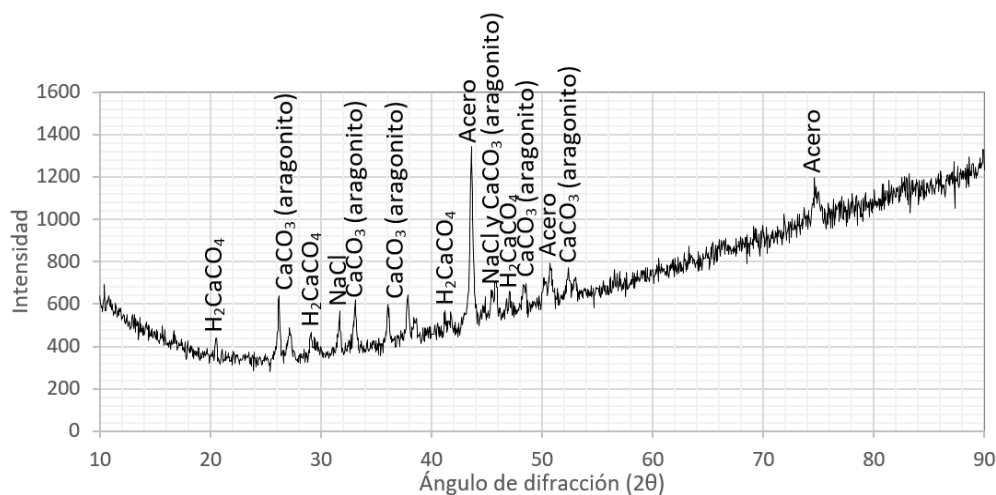


Figura 10. Difractograma de rayos X del depósito a 25°C, donde se muestra la intensidad de los componentes principales frente al ángulo de difracción (2θ).

La figura 11 muestra el difractograma de rayos X del depósito formado a 35°C, donde se pueden observar 18 picos de máxima difracción. Los picos de mayor intensidad corresponden al acero expandido, seguido del aragonito y la halita. Los picos de máxima intensidad para el aragonito y la halita se localizan en 99,3° y 83,9°, respectivamente. El aragonito, de nuevo, presenta muchos picos estrechos, casi inapreciables y simétricos y es el compuesto mayoritario en dicho depósito.

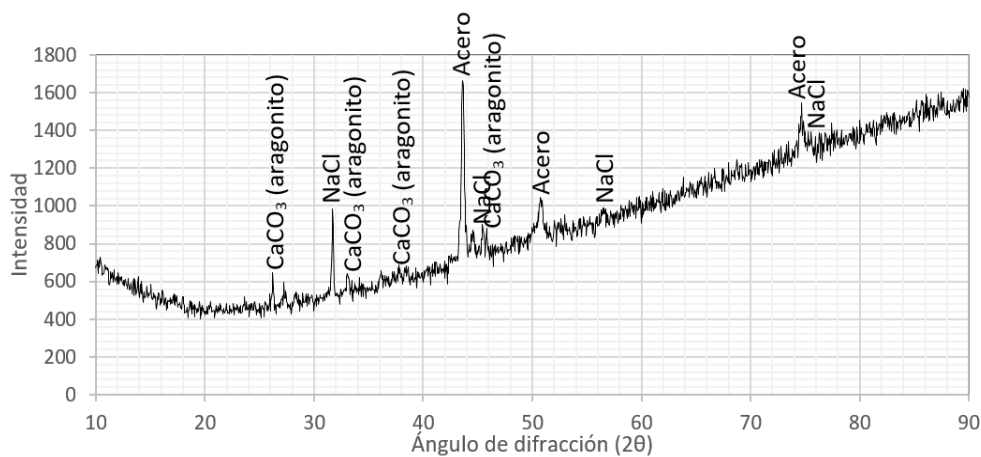


Figura 11. Difractograma de rayos X del depósito a 35°C, donde se muestra la intensidad de los componentes principales frente al ángulo de difracción (2θ).

Tras un análisis general, se observa la desaparición de la brucita y la sustitución del aragonito por la calcita, conforme aumentamos la temperatura. Diversos estudios corroboran el papel favorable de la temperatura en la deposición calcárea y apoyan los resultados obtenidos.

Depósitos calcáreos obtenidos a temperaturas reducidas, de 10°C, presentarían una elevada proporción de brucita, mientras que depósitos a 30°C favorecerían únicamente la adherencia del depósito calcáreo en la superficie metálica. Sin embargo, se ha comprobado que una disminución en la temperatura, provoca una disminución de la adherencia del aragonito en el depósito (Barchiche *et al.*, 2004).

4.3 Crecimiento de los corales

Tras el estudio de la eficacia de técnicas electroquímicas sobre el crecimiento de tres especies de corales duros, se observa en la figura 14 que el crecimiento en área de los corales del blanco era más rápido que el del ensayo piloto.

En el caso de *Montipora sp.*, la aplicación de una cierta corriente fue hasta negativa, ya que para el día 14 de mayo había dos muertas, completamente blanqueadas. En el caso de los corales que empezaban a blanquear, se midió el área viva del coral y no su área total, por ello se observa una tendencia decreciente en el ensayo piloto de dicha especie.

El mayor crecimiento generalizado lo muestra *Turbinaria reniformis*, con un 9,46% para el piloto y un 44,40% para el blanco, a pesar de que *Montipora sp.* presente el mayor de los crecimientos en el blanco, con valores de 46,39%.

En la figura 12, se puede apreciar que para el día 15 de marzo del ensayo piloto no hay valores. Esto se debe a que, por problemas técnicos se tuvo que parar y desmontar el ensayo durante unos días. En la figura 13, se puede apreciar como la disolución del hierro de los enganches oxidó al ánodo. Algo del hierro resultante pasó a la pecera de los corales mediante

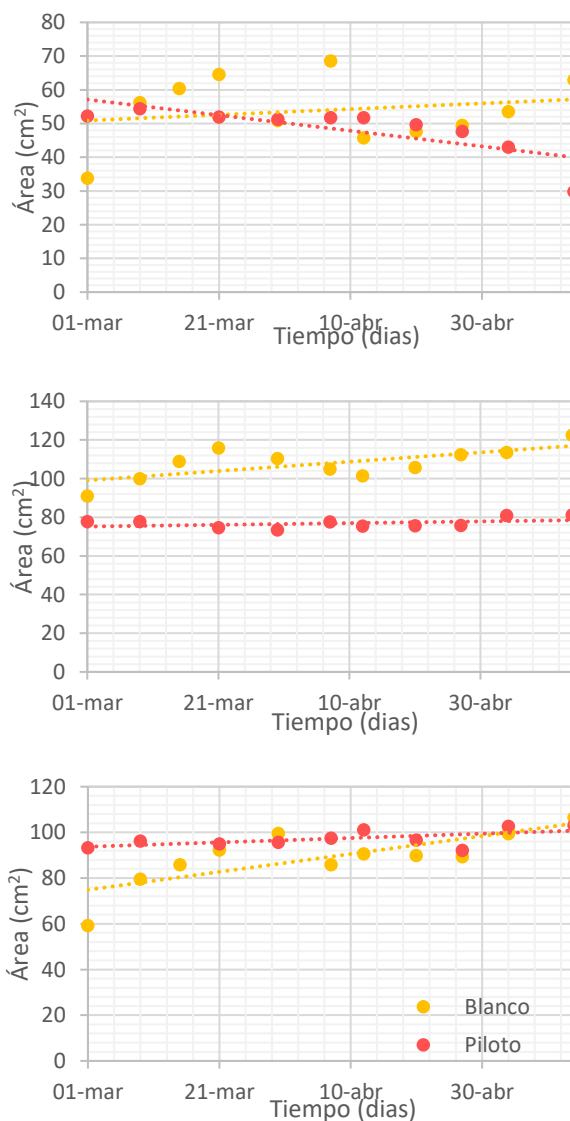


Figura 12. Área de los corales respecto al tiempo, correspondientes a *Montipora sp.*, *Echinophyllia sp.* y *Turbinaria reniformis*.

el puente salino. Por miedo a que volviera a ocurrir y que la concentración de esta sustancia afectara de forma negativa a los corales, se bajó la corriente a 0,1 mA.



Figura 13. Resultado de la oxidación del ánodo del ensayo piloto en TodoPez.

Con esta bajada de corriente, se observa en los gráficos que los corales durante un par de semanas, no crecen tan bien como al principio. Por ello y tras verificar que los parámetros del agua habían vuelto a la normalidad, se procedió a subir la corriente a 0,5 mA de nuevo.

Como se ha podido comprobar en los corales de TodoPez, el exceso o déficit de corriente provoca beneficios insignificantes, además de poder causar efectos negativos e incluso llegar a matar a los corales.

Estos errores son más propensos a cometerse cuando se efectúan tratamientos en un tanque de sistema cerrado.

También hay que considerar que, en estos experimentos iniciales el cátodo de acero aún no tenía un recubrimiento suficiente de carbonato de calcio y los corales se encontraban en contacto directo con el metal (acero). Se demostró que esta situación sumada a la formación de pequeñas burbujas de hidrógeno en la malla de acero, produjo un efecto negativo en las velocidades de crecimiento de los corales, ya que sufrían un replegamiento del manto, en especial en *Echinophyllia sp.* Otras especies, como gasterópodos, ofiuras y pequeños peces se acercaban a la malla del ensayo piloto, ya sea por beneficio o simple curiosidad.

5. CONCLUSIÓN

1. La bibliografía muestra gran cantidad de resultados de experimentos con técnicas electroquímicas en mar abierto, pero pocos en sistemas de circuito cerrado de agua. Habría que realizar más ensayos y experimentos en condiciones controladas de laboratorio y en acuarios.
2. El incremento de la concentración de calcio con el aumento de la temperatura es más acusado que la disminución de la concentración de magnesio en el agua de mar, por lo que el balance de la dureza será positivo conforme se eleve dicho parámetro.
3. El incremento global de temperatura facilita la disolución de CO₂ atmosférico en el agua de mar, con lo que se vuelve más ácidas y esto ocasiona un desastroso blanqueamiento de los arrecifes coralinos.
4. El carbono inorgánico disuelto del agua de mar se correlaciona positivamente con la alcalinidad total, ya que ambos son indicadores de especies disueltas en el agua de mar.

5. Los depósitos obtenidos a baja temperatura presentan mayor concentración de brucita, mientras que los depósitos a altas temperaturas únicamente presentan depósito calcáreo en el electrodo, sustituyéndose progresivamente la calcita por aragonito conforme se incrementa la temperatura.
6. Una vez se recubra completamente la malla metálica del ensayo piloto con el depósito de carbonato cálcico, se obtendrán tasas de crecimiento más elevadas y una mayor supervivencia de los individuos.

CONCLUSION

1. The bibliography shows a lot of results of experiments with electrochemical techniques in the open sea, but there are not many related to closed water systems. More trials and experiments would be required in controlled laboratory conditions and in aquariums.
2. The increase number of calcium concentration with the higher temperature is more pronounced than the decrease of magnesium concentration in sea water, so the balance of the hardness will be positive as this parameter is increased.
3. The global temperature's increment facilitates the dissolution of atmospheric CO₂ in sea water, making it more acidic and, therefore, causing a disastrous whitening of the coral reefs.
4. The dissolved inorganic carbon of sea water correlates positively with the total alkalinity, since both are indicators of dissolved species in sea water.
5. The deposits obtained at a low temperature have a high concentration of brucite, while the deposits in higher temperatures only have calcareous deposit in the electrode, replacing the calcite progressively with aragonite as the temperature increases.
6. Once the metal mesh of the pilot test is completely covered with the calcium carbonate deposit, higher growth rates and a greater survival of the individuals will be obtained.

6.BIBLIOGRAFÍA

Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., Refait, P., & Tribollet, B. (2004). Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49 (17-18), 2833–2839.

Cairns, S. D., Hoeksema, B. W., & Van der Land, J. (1999). Appendix: list of extant stony corals. *Atoll Research Bulletin*, 459, 13–46.

- C.R., W., and Buddemeier, R. W. (1994). Global climate change and coral reef. *UNEP/IOC-ASPEI-IUCN Global Task Team on Coral Reefs, IUCN, 124*.
- Debelius, Helmut y Baensch, Hans A. (1998). Atlas Marino. Mergus.
- Edmond, J. M., and Gieskes, J. M. T. (1970). On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(12), 1261–1291.
- Feely, R. A., C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, and F. J. Millero (2004). Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science*, 305, 362–366.
- Grigg, R. W. (1992). Coral reef environmental science: truth versus the Cassandra syndrome. *Coral Reefs*, 11(4), 183–186.
- Goreau, T. J. (1976). Electrical Stimulation Greatly Increases Settlement, Growth, Survival, and Stress Resistance of Marine Organisms. *Natural Resources*, 5, 527–537.
- Goreau, T. F., Goreau, N. I., and Goreau, T. J. (1979). Corals and coral reefs. *Scientific American*, (241), 124–136.
- Goreau, T. J., and Hayes, R. L. (1994). Coral Bleaching and Ocean “Hot Spots.” *Ambio*, 23, 176–180.
- Goreau, T.J., McClanahan, T., Hayes, R. L and Strong, A (2000) Conservation of coral reefs after the 1998 global bleaching event, *Conservation Biology*, 14, 5-15.
- Goreau, T. J., Hilbertz, W., Azeez, A., Hakeem, A., Dodge, R., Despaigne, G., and Shwaiko, C. (2003). Restoring coral reefs, oyster banks, and fisheries by seawater electrolysis: coastal zone management and tourism applications. In *Oceans 2003. Celebrating the Past ... Teaming Toward the Future (IEEE Cat. No.03CH37492)* (p. 755 Vol.2).
- Goreau, T. J. and Hilbertz, W. (2005). Marine ecosystem restoration: Cost and benefits for coral reefs. *World Resources Review*, 17(3), 375–409.
- Goreau, T. J. (2012). Marine electrolysis for building materials and environmental restoration. *Electrolysis, InTech Publishing, Rijeka, Croatia*, 273–290.
- Hilbertz, W. (1979). Electrodeposition of minerals in sea water: Experiments and applications. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 4(3), 94–113.
- Hilbertz, Wolf H., and T. J. G. (1996). Method of enhancing the growth of aquatic organisms, and structures created thereby. *U.S. Patent No. 5,543,034*.
- Krauss, C., Chateigner, D., & Gil, O. (2008). Fully inorganic electrodeposition of pure aragonite prismatic-like textured layers on titanium foils. *Crystal Growth and Design*, 8 (12), 4378–4382.
- Lee, K., Tong, L. T., Millero, F. J., Sabine, C. L., Dickson, A. G., Goyet, C., ... Key, R. M. (2006). Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world’s oceans. *Geophysical Research Letters*, 33(19).

- McClanahan, T., Polunin, N., & Done, T. (2002). Ecological states and the resilience of coral reefs. *Conservation Ecology*, 6(2), 1–28.
- Millero, F. J., K. Lee, and M. Roche (1998). Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.*, 60, 111–130.
- Montilla Jiménez, F., y Salinas Torres, D. (2015). Fundamentos de química marina.
- Olivé Abelló, A. (2016). Técnicas avanzadas para la restauración de arrecifes de coral.
- Pauly, D., Christensen, V., Froese, R., & Palomares, M. L. (2000). Fishing down aquatic food webs. *American Scientist*, 88(1), 46–51.
- Pauly, D., Christensen, V., Dalsgaard, J., Froese, R., & Torres, F. (1998). Fishing Down Marine Food Webs. *Science*, 279(5352), 860–863.
- Pilson, M. E. (1998). An Introduction to the Chemistry of the Sea. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53.
- Rinkevich, B. (2005). Conservation of coral reefs through active restoration measures: Recent approaches and last decade progress. *Environmental Science and Technology*.
- Sabater, M. G., & Yap, H. T. (2002). Growth and survival of coral transplants with and without electrochemical deposition of CaCO₃. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 272(2), 131–146.
- Schuhmacher, H., & Schillak, L. (1994). Integrated electrochemical and biogenic deposition of hard material - a nature-like colonization substrate. *Bulletin of Marine Science*.
- Siboni, N., Lidor, M., Kramarsky-Winter, E., & Kushmaro, A. (2007). Conditioning film and initial biofilm formation on ceramics tiles in the marine environment. *FEMS Microbiology Letters*, 274(1), 24–29.
- Stucki, S., Schuler, A., & Constantinescu, M. (1995). Coupled CO₂ recovery from the atmosphere and water electrolysis: Feasibility of a new process for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(8), 653–663.
- Van Treeck, P., & Schuhmacher, H. (1997). Initial survival of coral nubbins transplanted by a new coral transplantation technology - Options for reef rehabilitation. *Marine Ecology Progress Series*, 150(1–3), 287–292.
- Veron, J.E.N. (1986) Corals of Australia and the Indo-Pacific. *Australian Institute of Marine Science*.
- Westmacott, S., Teleki, K., Wells, S and West, J. M. (2000). Manejo de arrecifes de coral blanqueados o severamente dañados.
- Zamani, N. P., Bachtar, R., Madduppa, H. H., Wahyu, J., Isnul, J., Iqbal, M., & Subhan, B. (2010). Study on Biorock® Technique Using Three Different Anode Materials (Magnesium, Aluminum, and Titanium). *E-Jurnal Ilmu Dan Teknologi Kelautan Tropis*, 2(1), 1–8.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradecer a Paco Montilla por su tutela, dedicación y paciencia, además de unas cuantas charlas sobre la vida y un par de buenos consejos. También dar las gracias a Cristiaan Echegoyen, dueño de TodoPez, por su positividad y disponibilidad, y por habernos cedido una parte de sus instalaciones y corales.

Agradecer a mis padres por su apoyo durante todo el camino, por animarme cuando flaqueaba con la mejor sonrisa.

Por último, agradecer a todos los amigos que me llevo de esta carrera, por compartir conocimientos, cervezas, largas noches de estudio a base de café y ganas de comerse el mundo, sin ellos el camino hubiera sido mucho más arduo. Hacer mención especial a Mauro Gómez, por transmitirme esa curiosidad por aprender y otra forma de ver la vida.

APÉNDICES

❖ Relación de conductividades:

$$R = \frac{\text{Conductividad en el agua de mar (mS)}}{\text{Conductividad en patrón de KCl (mS)}}$$

❖ Salinidad práctica:

$$S = \left[\sum_{i=0}^5 a_i R^{\frac{i}{2}} \right] + \frac{t-15}{1+k(t-15)} \left[\sum_{i=0}^5 b_i R^{\frac{i}{2}} \right]$$

*Donde t es la temperatura en °C y los parámetros k, a y b son constantes.

$$k=0.0162$$

$$a_0=0.0080; a_1=-0.1692; a_2=25.3851; a_3=14.0941; a_4=-7.0261; a_5=2.7081$$

$$b_0=0.0005; b_1=0.0050; b_2=-0.0056; b_3=-0.0066; b_4=0.0375; b_5=0.0636; b_6=-0.0144$$

❖ Alcalinidad total:

$$A_T = \frac{V_{HCl} \cdot [HCl] - (V_M + V_{HCl}) \cdot [H_3O^+]}{V_M}$$

*Donde V_{HCl} es el volumen de ácido clorhídrico añadido y V_M el volumen de la muestra a analizar.

❖ Concentración hidronios:

$$pH = -\ln a_{H_3O^+} = -\ln (\gamma_{H_3O^+} [H_3O^+])$$

$$\gamma_{H_3O^+} = 0.739 + 0.0307 S + 0.0000794 S^2 + 0.00006443 T - 0.000117 S T$$

❖ Alcalinidad carbónica:

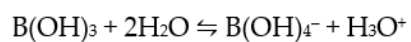
$$A_C = A_T - [B(OH)_4^-] - [OH^-]$$

❖ [Ion borato]:

$$[B(OH)_4^-] = \frac{K_B [BT]}{[H_3O^+] + K_B}$$

*Donde K_B es la constante de disociación del ácido bórico y $[BT]$ es la concentración de boro total.

❖ Constante de disociación aparente del ácido bórico:



$$K_B = e^{\ln K_b}$$

$$\ln K_B = \frac{-8966.90 - 2890.53 S^{0.5} - 77.942 S + 1.728 S^{1.5} - 0.0996 S^2}{T} + (148.0248 + 137.1942 S^{0.5} + 1.62142S) + (-24.4344 - 25.085 S^{0.5} - 0.2474 S) \ln T + (0.053105 S^{0.5})T$$

❖ Constante aparente de autoionización del agua:

$$\ln K_w = 148.9802 - \frac{13847.26}{T} - 23.6521 \ln T + \left(-5.977 + \frac{118.67}{T} + 1.0495 \ln T \right) S^{0.5} - 0.01615S$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

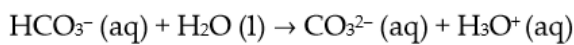
❖ Concentración de carbonato:

$$[CO_3^{2-}] = A_C \frac{K_{a2}}{[H_3O] + 2K_{a2}}$$

❖ Concentración de bicarbonato:

$$[HCO_3^-] = A_c - 2[CO_3^{2-}]$$

❖ Constante de disociación aparente del bicarbonato:



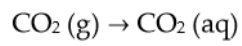
$$pK_2 = 20.919 - 0.064209 T - 0.011887 S + 8.7313 \times 10^{-5} T^2$$

❖ Constante de disociación aparente del CO₂(aq):



$$pK_1 = 17.788 - 0.073104 T - 0.0051087 S + 1.1463 \times 10^{-4} T^2$$

❖ Constante de Henry para el dióxido de carbono:



$$\ln k_H^{CO_2} = 9345.17 \frac{1}{T} - 60.2409 + 23.3585 \ln \frac{T}{100} + (0.023517 - 2.3656 \times 10^{-4} T + 4.7036 \times 10^{-7} T^2) S$$